



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Inter Patent Application of

BAIK et al

Atty. Ref.: 2689-8

Serial No. 10/728,088

TC/A.U.:

Filed: December 5, 2003

Examiner:

For: PROCESSES FOR PREPARING CONDUCTIVE
MACROMOLECULAR POLYTHIOPHENES

* * * * *

May 4, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

Application No.

Country of Origin

Filed

2002-0077465

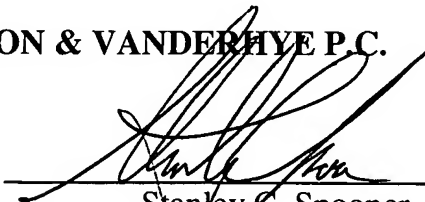
Republic of Korea

6 December 2002

Respectfully submitted,

NIXON & VANDERHYTE P.C.

By: _____


Stanley C. Spooner
Reg. No. 27,393

SCS:kmm
1100 North Glebe Road, 8th Floor
Arlington, VA 22201-4714
Telephone: (703) 816-4000
Facsimile: (703) 816-4100



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0077465
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 12월 06일
Date of Application DEC 06, 2002

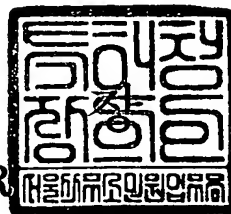
출원인 : 백운필
Applicant(s) BAIK, WOON PHIL



2003 년 09 월 16 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.12.06
【발명의 명칭】	전도성 고분자 폴리티오펜의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Methods for producing conducting polymer polythiophenes
【출원인】	
【성명】	백운필
【출원인코드】	4-1998-033013-3
【대리인】	
【성명】	김학수
【대리인코드】	9-1998-000058-1
【포괄위임등록번호】	2000-017065-5
【발명자】	
【성명】	백운필
【출원인코드】	4-1998-033013-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김영삼
【성명의 영문표기】	KIM, YOUNG SAM
【주민등록번호】	730105-1405522
【우편번호】	449-914
【주소】	경기도 용인시 구성면 상하리 대우아파트 104동 603호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박재한
【성명의 영문표기】	PARK, JAE HAN
【주민등록번호】	750511-1067936
【우편번호】	156-060
【주소】	서울특별시 동작구 본동 49-38
【국적】	KR



1020020077465

출력 일자: 2003/9/19

【발명자】

【성명의 국문표기】 정상국
【성명의 영문표기】 JUNG, SANG GOOK
【주민등록번호】 670928-1783224
【우편번호】 449-906
【주소】 경기도 용인시 기흥읍 서천리 SK아파트 102동 1901호
【국적】 KR

【공지예외적용대상증명서류의 내용】

【공개형태】 학술단체 서면발표
【공개일자】 2002.10.19
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 김학수 (인)

【수수료】

【기본출원료】	19 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	8 항	365,000 원
【합계】		394,000 원
【감면사유】	개인 (70%감면)	
【감면후 수수료】		118,200 원

【첨부서류】

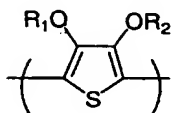
1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 공지예외적용대상(신규성상실의예외, 출원시의특례)규정을 적용받 기 위한 증명서류[추후제출]_1통

【요약서】

【요약】

본 발명에 따라, 아래 화학식 1의 단위 구조를 포함하는 폴리티오펜의 제조에 관한 것으로 보다 상세하게는 출발 물질, 2,5-디할로티오펜으로 부터 산 촉매(루이스산, 이성분산, 산소산, 유기산, 또는 고분자산)하에서 1 단계-반응으로 유기 용매 또는 수용액에서 수행함을 특징으로 한다. 이와 같이 제조된 전도성 고분자인 폴리티오펜의 전기 전도도는 최적 조건에서 35 S/cm 이다.

화학식 1



상기 식 중, R_1 과 R_2 는 각각 C_1-C_4 알킬 그룹, 아릴기 치환된 C_1-C_4 알킬렌 그룹, C_1-C_4 알킬 치환 메틸렌 그룹, C_1-C_4 알킬기가 치환된 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 또는 1,2-시크로헥실렌 그룹을 나타낸다.

【색인어】

폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 2,5-디할로티오펜, 산촉매 고분자반응

【명세서】

【발명의 명칭】

전도성 고분자 폴리티오펜의 제조방법{Methods for producing conducting polymer polythiophenes}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 산 촉매를 이용한 폴리티오펜의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 출발 물질인 2,5-디할로티오펜과 산 촉매(루이스산, 이성분산, 산소산, 유기산 또는 고분자산)를 유기 용매 또는 수용액에서 수행하는 1단계 반응으로 전도성 고분자인 폴리티오펜을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <2> 전도성 고분자는 금속의 전기적, 자기적, 및 광학적 성질과 일반 고분자의 물리적 특성 및 가공의 용이성을 동시에 갖출 수 있는 물질로 가볍고, 유연하며, 전기 전도도 및 전자 상태의 자유로운 조절이 가능하다. 따라서, 기존의 금속 대체 및 전자 재료 등의 분야에 적용되는 범위가 대단히 넓다.
- <3> 전도성 고분자는 전기적 성질이 우수한 반면, 기존 일반 고분자에 비해 가공성과 같은 기계적 성질이 약간 미흡하다는 단점을 갖고 있다. 즉, 열 안정성이 약하며, 내 용제성(특히, 염기)이 떨어지고, 장기적 사용의 제한점들을 꼽을 수가 있다. 현재 개발된 전도성 고분자 중에서 폴리아닐린, 폴리피롤, 그리고 폴리티오펜 등이 산업 용도로 사용되고 있다. 전도성 고분자의 또 하나의 특징은 용매에 불용성이므로 분자량 측정이 불가능하다는 것이다. 따라서, 전

기 전도도, 자외선 분광기 및 적외선 분광기를 이용해서 고분자가 형성됨을 확인할 뿐이다. 폴리아닐린은 가격이 저렴하다는 장점은 있지만, 열 안정성이 낮으며 염기에 취약하고, 불용성에 낮은 전기 전도도 등 단점을 갖고 있어서, 그 응용 분야가 한정되어 있다. 뿐만 아니라, 제조시 발생하는 중간체가 발암 물질로 규정되어 있으므로 생산하는데 어려움이 따른다. 폴리피롤은 폴리아닐린에 비해서 물성이 다소 우수하다. 그러나 열 안정성과 내 용제성은 역시 미흡하다. 이에 반해, 폴리티오펜은 우수한 물성을 갖고 있으며, 그 중에서도 티오펜 고리의 3, 4 번 위치에 치환체를 도입하여 분산성, 열 안정성 및 내 용제성을 증진시킨 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)가 독일 바이엘(Bayer)에 의해 개발되어 여러 응용 분야에 사용되고 있다. 화학식(1)의 단위 구조를 포함하는 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)는 티오펜 고리의 3, 4 번 위치에 치환체를 도입하여 고분자 반응시 2, 5번 위치에 규칙적으로 축합반응이 이루어지게 함으로써 균일성을 부여하여 높은 전기 전도도, 열 안정성 및 분산성을 갖도록 하는 것이 가능하다. 이와 같이 개발된 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)의 용도는 크게 다음과 같다. 1) 대전 방지제; 코팅 등을 통해서 플라스틱, 고분자 등의 표면에서 발생하는 정전기 발생을 방지한다. 2) 콘덴서; 전해질 대용으로 사용한다. 3) PCB(printed circuit board) 기판 코팅; 기존의 금속 도금 대체로 환경 오염을 최소화할 수 있다. 4) 유기 EL(electro-luminescence) 디바이스; ITO(indium tin oxide) 기판의 구멍분사층(hole injecting layer)으로 사용된다.

<4> 전도성 고분자인 폴리티오펜 중에서, 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)의 제조

는 단량체인 3,4-알킬렌디옥시티오펜을 출발물질로 하여 제조하게 되는데, 지금까지 알려진 제조 방법은 크게 화학적 고분자 합성방법 및 전기 화학적 고분자 합성방법의 2가지로 대별된다. 화학적 방법은 가장 일반적인 전도성 고분자 제조방법으로서, 단량체인 3,4-알킬렌디옥시티오펜과 산화제를 사용하는 산화-환원 메카니즘에 의해 화학식(1)의 단위 구조가 규칙적으로 포함되어 있는 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)를 제조한다(Polym. Mater. Sci. Eng. 1995, 72, 319., Macromolecules, 1996, 29, 7629., Macromolecules, 1997, 30, 2582., Synth. Met. 1999, 102, 967.). 즉, 산화 고분자 반응으로 산화제에 의해 단량체에서 전자를 빼앗아 '단량체 양이온 라디칼'이 되면서 반응성이 증가하여 또 다른 단량체에 중합되면서 연쇄적으로 고분자 반응이 이루어지며, 사용된 산화제는 환원이 된다. 이러한 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜) 제조방법의 선기술 예로는 미국 특허 제4,987,042호(1991), 제4,959,430호(1990) 등이 있다. 이에 반해 전기 화학적 제법은 동일한 단량체인 3,4-알킬렌디옥시티오펜을 산화제 대신 전기적으로 산화시켜서 음극에서 얻고자하는 전도성 고분자인 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)가 겹겹이 축적되는 과정으로 제조되므로, 대량 생산에는 적합치 못하다(Polymer, 1994, 35, 1347., J. Electroanal. Chem. 1999, 472, 103.). 화학적 산화 고분자 반응은 유기용매와 수용액 상에서 수행하는 2가지의 제조방법이 개발되었다. 유기용매 중에서 3,4-알킬렌디옥시티오펜과 산화제를 사용해서 제조하면 분말형태로 전도성 고분자인 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)가 얻어진다. 반면에, 수용액 중에서는 3,4-알킬렌디옥시티오펜, 산화제, 그리고 계면활성제 등을 사용하여 콜로이드형의 전도성 고분자 수용액 형태로 얻을 수 있으며, 독일 바이엘에서 바이트론 피(Baytron P)라는 상품명으로 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)를 수용액에 분산된 형태로 시판하고 있으며 정확한 분자량 분포는 보고되지 않았다(Eur. Patent 440957, 1991., Eur. Patent 553671, 1993., US Patent 5,792,558, 1996). 이때 사용된 산화제는 이온형태로 과량이 남아

있게되므로 이온교환수지를 통해서 불필요한 이온들을 제거하고 상품화한다. 따라서, 독일 바이엘은 출발 물질인 단량체 3,4-알킬렌디옥시티오펜으로부터 화학적 산화 고분자 반응에 의해 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜) 수용액을 상업적으로 생산하고 있다. 또, 니켈 금속 촉매를 사용해서 출발물질인 단량체 2,5-디크로로-3,4-에틸렌디옥시티오펜으로부터 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)를 제조하는 방법도 보고된바 있다(Polymer, 2001, 42, 7229., Polymer, 2002, 43, 711.). 이때 얻어진 고분자는 도판트(dopant)가 없어서 전기 전도도가 없으므로 다시 도핑과정을 거쳐서 전도성을 부여하여 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)를 제조한다. 이 반응은 니켈 촉매가 할로젠 원소를 떼어 내면서 진행되는 아릴-아릴 축합 반응을 응용한 것이다. 그러나, 고가의 bis(1,5-cyclooctadiene)-nickel(0), Ni(cod)₂ 그리고 2,2'-bipyridyl의 혼합 니켈촉매를 사용해야하며, 또한 도핑이라는 추가 반응 공정을 거쳐야 전도성 고분자 기능을 갖게 되므로 산업적 사용에는 부적합하다.

<5> 전도성 고분자들은 도핑된 상태(p-doped)에서만 전기 전도도를 가질 수 있으며, 탈 도핑된(또는 중성, n-doped) 경우에는 전기 전도도를 갖지 못한다. 즉, 도판트의 역할이 중요하다. 산화 고분자 반응에 의해서 생성된 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)는 사용된 산화제가 도판트 역할을 수행하므로 전기 전도도를 갖게된다. 그러나, 산화 고분자 반응에 의해서 유기용매 조건에서 제조된 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜) 분말은 불용성이며, 또한 수용액 하에서 제조된 도핑된 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)도 사용된 계면활성제 등에 의해서 수용액에 분산된 상태로 존재한다. 즉, 산화 고분자 방법으로 제조된 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)는 어떠한 용매에도 불용성이다.

<6> 다양한 용매에 분산성이 좋은 전도성 고분자의 개발은 대단히 중요한 개발 분야이다. 분산성이 좋으면 대전방지용 코팅액 제조가 용이하며, 페이스트 제조가 가능하여 합침 응용 분야

에 사용이 가능해진다. 고분자의 분산성은 화합물의 구조, 분자량 등에 의해서 결정된다. 산화 고분자 반응은 반응이 용이하게 진행되는 반면 생성되는 고분자의 분자량 조절이 불가능하고, 분자량의 분포도가 넓어서 분산성을 증진시킬 수가 없다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

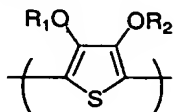
<7> 이에, 본 발명자들은 2,5-디할로티오펜으로부터 도핑된 전도성 고분자 폴리티오펜을 제조함에 있어, 산 촉매를 사용하여 1단계의 간단한 공정으로 전기 전도도 및 열 안정성이 탁월하며, 또한 아미드 계통 극성 유기 용매에 분산성이 탁월한 전도성 고분자 제조 방법을 발견하게 되어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<8> 본 발명의 방법에 따라 합성된 폴리티오펜은 사용된 산 촉매가 도판트 역할을 수행하여 높은 전기 전도도를 가질 수 있도록 한 제조 방법이다. 또한, 폴리티오펜을 극성 아미드 계통 용매에 분산시킬 수 있는 방법과 분산된 용액으로 손쉽게 자외선 분광기 측정을 가능하게 함으로써 당해 분야 산업발전에 기여한다. 즉, 본 발명의 분산된 용액에서는 자외선 분광기를 이용하여 최대흡광도 및 밴드갭 측정을 용이하게 할 수 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<9> 본 발명은 전도성 고분자인 아래 화학식(1)의 단위 구조를 포함하는 폴리티오펜의 제조 방법에 관한 것이다.

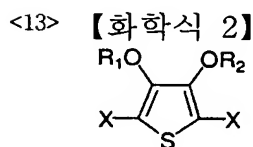
<10> 【화학식 1】



<11> 상기 식 중, R₁ 과 R₂ 는 각각 수소, C₁-C₄ 알킬 그룹, 아릴 치환 C₁-C₄ 알킬렌 그룹, C₁-C₄ 알킬 치환 메틸렌 그룹, C₁-C₄ 알킬기가 치환된 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 또는 1,2-시

크로헥실렌 그룹이다. 최적으로는 메틸렌, 1,2-에틸렌, 그리고 1,3-프로필렌 그룹이며 특히, 이중에서도 1,2-에틸렌 그룹이 가장 효과적이다.

<12> 본 발명에서 사용되는 출발 물질인 단량체 2,5-디할로티오펜의 구조식은 아래 화학식(2)와 같다.



<14> 상기 식 중, R_1 과 R_2 는 화학식(1)과 동일하다. X는 I, Br 또는 Cl이다.

<15> 본 발명에서 고분자 반응은 화학식(2) 2,5-디할로티오펜과 산을 용매 하에서 반응시켜 제조한다.

<16> 사용하는 산의 종류는 일반적인 산의 정의에 속하는 것을 포함한다. 좀더 구체적으로 사용이 간편하면서 저렴한 산들로 예를 들면, 루이스산인 붕산염, 아연염, 주석염, 철염으로 그 중에서 붕산염인 삼불화보론(BF_3)이 가장 바람직하며, 산소산인 인산, 황산, 질산, 염산, 차아염소산으로 그 중에서 인산이 가장 바람직하며, 이성분산인 HF, HCl, HBr, HI로 그 중에서 HI가 가장 바람직하며, 유기산인 카르복실산, 파라톨루엔술폰산, 술폰산 등으로 그중에서 파라톨루엔술폰산이 가장 바람직하며, 고분자산인 폴리스티렌술폰산, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리머레이산, 폴리비닐술폰산이 있고 그 중에서 폴리스티렌술폰산이 가장 적합하다. 상기 산들은 하나 또는 그 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 산의 사용량은 산의 종류에 따라, 단량체의 1~20 몰비(mole ratio)로 사용한다. 여기서 몰비가 1 미만인 경우는 반응의 진행이 지연되어 수율이 낮고, 반응 생성물의 전기 전도도가 낮아지게 되며, 몰비가 20을 초과할 경우에는

생성물의 산가가 높아서 중화, 세척하는데 어려움이 있으므로 제조비용이 증가하여 상업적으로 이용하는 데는 다소 문제가 있다.

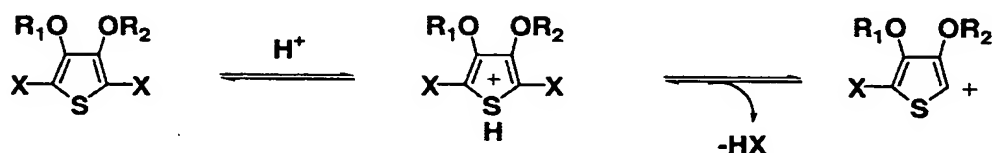
<17> 본 발명에서 사용되는 용매는 C_6 - C_{20} 의 지방족 및 방향족 탄화수소류, 할로젠 함유 탄화수소류, 케톤, 에테르, C_2 - C_{20} 의 알콜, 술폭시드, 아미드, 또는 물 중에서 선택된 하나 또는 2 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 좀더 구체적으로 C_6 - C_{20} 의 지방족 및 방향족 탄화수소류는 알칸류인 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 그리고 알킬벤젠류인 벤젠, 토루엔, 크실렌, 큐멘(cumene), 메지틸렌(mesitylene), 페놀, 크레졸 등이며, 할로젠 함유 탄화수소류는 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 디브로모에탄, 트리클로로에탄, 트리브로모에탄, 그리고 할로벤젠류인 디클로로벤젠, 클로로벤젠 등이며, 케톤류에는 아세톤, 프로파논, 부타논, 펜타논, 헥사논, 헵타논, 옥타논 아세토펜 등이며, 에테르류에는 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란(THF), 디프로필에테르, 디부틸에테르, 메틸부틸에테르, 디페닐에테르, 디옥산(dioxane), 디그림(diglyme), 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol), 에틸렌 글리콜(EG) 등이며, C_2 - C_{20} 의 알콜, 술폭시드 계열은 디메틸술폭시드(dimethylsulfoxide: DMSO), 아미드 계열은 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide: DMF), N-메틸아세트아미드(NMAA), N,N-디메틸아세트아미드(DMA), N-메틸프로피온아미드(NMPA), N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone: NMP)이다. 가장 이상적인 용매는 사용하는 산 촉매의 종류에 따라서 달라진다. 루이스산, 유기산, 고분자산을 사용할 경우는 C_6 - C_{20} 의 지방족 및 방향족 탄화수소류, 에테르 및 DMSO, DMF, NMP 등과 같은 극성 용매류가 적합하며 무기산 사용시는 물 및 C_2 - C_{20} 의 알콜류가 적합하다.

<18> 본 발명에서 고분자 반응의 반응온도는 0°C 에서 180°C , 또는 사용되는 용매의 끓는 온도이다.

- <19> 본 발명 제조방법을 좀더 구체적으로 설명하면, 화학식(2)의 단량체와 산 촉매를 용매와 혼합한 후 질소 조건하에서 격렬히 교반하면서 반응을 진행시킨다. 고분자 반응이 진행됨을 육안으로 확인하면서 반응 온도를 천천히 상승시켜 반응을 완결시킨다. 반응은 1시간에서 30시간이 소요되며, 촉매의 종류 및 양, 반응 용기의 크기, 온도에 의해서 결정된다. 가장 적합한 고분자 반응은 5시간에서 24시간 소요된다. 반응 완결 후, 혼합물에서 얻고자 하는 전도성 고분자 화학식(1)은 필터를 통해서 파우더로 얻어지며, 불순물 제거를 위해 물과 알콜류로 세척한다. 이와 같이 제조된 폴리티오펜은 최적 조건에서 전기 전도도가 35 S/cm 이다.
- <20> 본 발명에서 제조된 전도성 고분자 폴리티오펜 파우더를 염기 수용액에서 24시간 교반하여 탈 도핑된 폴리티오펜 파우더는 아미드 계통의 극성 유기 용액에 분산이 된다. 가장 이상적인 염기 수용액은 가성소다 또는 히드라진 수용액이다. 이와 같이 얻어진 용액을 자외선 분광기로 흡광도를 측정한 결과 최대 흡광도가 479 nm에서 일어난다.
- <21> 또한, 본 발명에서 제조된 전도성 고분자 폴리티오펜은 분말 형태 외에도 필름(얇은 박막)형태로 제조될 수 있다. 필름형태는 휘발성이 높은 알콜류에 화학식 (2)의 단량체와 무기산 촉매를 혼합한 후, 유리기판 위에 코팅하고, 150℃ 이상의 고온에서 급속 건조하면서 반응을 진행시키면 유리기판 위에 필름 형태의 얇은 박막이 형성된다. 이와 같이 제조된 필름의 전기 전도도는 10 S/cm 이다.
- <22> 본 발명의 작용 기전을 이하에서 상세히 설명한다.
- <23> 본 발명에 따라, 산 촉매에 의해 생성되는 폴리티오펜이 양이온 고분자 반응에 의한 축합 반응으로 제조된다. 양이온 고분자 반응은 고분자 반응의 한 종류로, 단량체 말단에 양이온이 생성되면서 친 전자성 성격을 갖게되고, 이어서 방향족 친 전자 치환 반응이 일어나면서 축합 과정이 연속적으로 일어나는 것이다. 이와 같이 양이온 단량체가 잘 만들어지려면 전자를

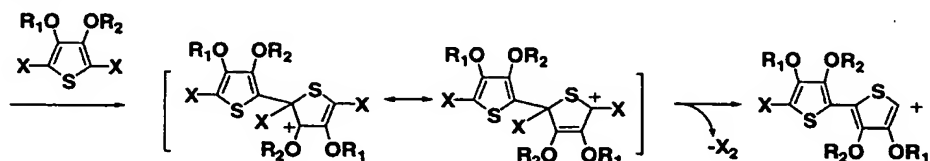
줄 수 있는 치환체가 많을수록 가능성이 높아진다. 양이온 고분자 반응에 의해서 생성된 고분자는 일반적으로 분자량 조절이 용이하며, 분자량 폭이 적은 장점을 갖고 있다. 따라서 전도성 고분자의 규칙적인 배열과 균일한 분자량을 유지하므로 보다 탁월한 전기 전도도와 용해도를 가질 수가 있다. 하지만, 산화-고분자반응에 의해 생성된 고분자는 분자량 조절이 불가능하며, 강한 산화력 때문에 분자량 폭이 넓은 반면에 반응성은 우수하다. 본 발명에서 사용하는 단량체인 2,5-디할로티오펜으로부터 형성 가능한 티에닐 양이온(thienyl cation)은 전자 주기 치환체와 비 공유 전자쌍의 역할 때문에 대단히 안정된 친 전자 중간체이다. 아래 반응식 1에서 보는 바와 같이 2,5-디할로티오펜은 산 촉매에 의해서 티에닐 양이온 중간체를 형성한다.

<24> 【반응식 1】



<25> 상기 수득된 티에닐 양이온은 아래 반응식 2에서 보는 바와 같이 단량체인 2,5-디할로티오펜에 친 전자 치환 반응이 일어나면서 방향성 유지를 위해서 할로겐이탈로 이량체 티에닐 양이온이 형성된다. 이와 같은 연속 양이온 친 전자 치환 반응으로 축합 과정을 거쳐서 화학식 (1)의 단위 구조를 포함하는 전도성 고분자 폴리티오펜이 형성된다.

<26> 【반응식 2】



<27> 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 이들 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다.

<28> [실시예 1]

<29> 방향족 유기 용매 하에서 루이스산 촉매를 사용한 폴리(3,4-디에틸렌티오펜)의 제조:

<30> 질소 대기 하에서 삼구 플라스크에 톨루엔 20ml를 넣고, 2,5-디브로모-3,4-디에틸렌옥시티오펜 1.0g과 BF_3 1.3ml를 첨가하여 상온에서 5시간 교반한다. 반응 온도를 120°C 까지 가열하고 파우더가 더 이상 형성되지 않을 때까지 격렬히 교반한다. 반응 온도를 실온으로 낮추어서 여과하여 분말을 얻고, 에탄올과 물로 3차례 세척한 후, 건조하여 전도성 고분자 폴리(3,4-디에틸렌옥시티오펜)를 수득하였다. 생성물 0.62g을 얻었으며, 이를 펠렛으로 만들어서 전기 전도도를 측정한 결과 35 S/cm을 얻었다.

<31> 생성된 파우더 0.5g을 히드라진 수용액 10ml에 넣고 24시간 교반한다. 여과를 하여 탈도핑된 폴리(3,4-디에틸렌옥시티오펜) 파우더를 에탄올로 세척한 후 건조한다. 건조된 파우더 0.1g을 NMP 10ml에 분산하여 자외선 분광기로 흡광도를 측정한 결과 최대 흡광도 456nm을 얻었다.

<32> [실시예 2]

<33> 2,5-디요오도-3,4-디에틸렌옥시티오펜으로부터 폴리(3,4-디에틸렌티오펜)의 제조:

<34> 질소 대기 하에서 삼구 플라스크에 크실렌 20ml를 넣고, 2,5-디요오도-3,4-디에틸렌옥시티오펜 1.0g과 ZnCl_2 3.0g를 첨가하여 상온에서 3시간 교반한다. 반응 온도를 140°C 까지 가열

하고 파우더가 더 이상 형성되지 않을 때까지 격렬히 교반한다. 반응 온도를 실온으로 낮추어서 여과하여 분말을 얻고, 물과 에탄올로 3차례 세척한 후, 건조하여 전도성 고분자 폴리(3,4-디에틸렌옥시티오펜)를 수득하였다. 생성물 0.40g을 얻었으며, 이를 펠렛으로 만들어서 전기 전도도를 측정한 결과 15 S/cm을 얻었다.

<35> [실시예 3]

<36> 방향족 유기 용매 하에서 루이스산 촉매를 사용한 폴리(3,4-디메톡시티오펜)의 제조:

<37> 질소 대기 하에서 삼구 플라스크에 톨루엔 20ml를 넣고, 2,5-디브로모-3,4-디메톡시옥시티오펜 1.0g과 BF_3 1.5ml를 첨가하여 상온에서 5시간 교반한다. 반응 온도를 120℃까지 가열하고 파우더가 더 이상 형성되지 않을 때까지 격렬히 교반한다. 반응 온도를 실온으로 낮추어서 여과하여 분말을 얻고, 물과 에탄올로 3차례 세척한 후, 건조하여 전도성 고분자 폴리(3,4-디메톡시옥시티오펜)을 수득하였다. 생성물 0.51g을 얻었으며, 이를 펠렛으로 만들어서 전기 전도도를 측정한 결과 29 S/cm을 얻었다.

<38> [실시예 4]

<39> 수용액 용매 하에서 무기산 촉매를 사용한 폴리(3,4-디에틸렌티오펜)의 제조:

<40> 삼구 플라스크에 증류수 78ml를 넣고, 2,5-디브로모-3,4-디에틸렌옥시티오펜 3.0g과 H_3PO_4 (85%) 12.6ml를 첨가하여 천천히 반응 온도를 85℃까지 가열하면서 9시간 동안 격렬히 교반한다. 반응 온도를 실온으로 낮추고 클로로포름 600ml와 탄산수소나트륨 수용액으로 중성화한 후, 추가로 9시간을 교반한다. 여과하여 분말을 얻고, 물과 에탄올로 3차례 세척한 후, 건조하

여 전도성 고분자 폴리(3,4-디에틸렌옥시티오펜)를 수득하였다. 생성물 0.5g을 얻었으며, 이를 펠렛으로 만들어서 전기 전도도를 측정한 결과 17 S/cm을 얻었다.

- <41> 생성된 폴리(3,4-디에틸렌옥시티오펜) 0.5g을 히드라진 수용액 10ml에 넣고 40℃에서 24시간 교반한다. 여과한 후, 분말을 에탄올로 세척하고 건조하여 탈 도핑된 폴리(3,4-디에틸렌옥시티오펜) 0.3g을 얻었다. 이와 같이 얻어진 건조된 분말 0.1g을 N-메틸피롤리돈 용액 10ml에 분산하여 자외선 분광기로 흡광도를 측정한 결과 최대 흡광도 468nm을 얻었다.

<42> [실시예 5]

- <43> 알콜 용매 하에서 무기 산 촉매를 사용한 폴리(3,4-디에틸렌옥시티오펜)필름의 제조:

- <44> 삼구 플라스크에 에탄올 50ml를 넣고, 2,5-디브로모-3,4-디에틸렌옥시티오펜 1.0g과 H_3PO_4 (85%) 10.6ml를 첨가하여 상온에서 격렬히 교반한다. 유리 기판에 혼합 용액을 붓고 진공 오븐에 넣고 150℃로 가열하여 모든 용매를 휘발 제거한다. 추가로 10시간 150℃에서 가열한다. 유리 기판 위에 얻어진 박막을 에탄올로 세척한 후, 건조하여 전도성 고분자 폴리(3,4-디에틸렌옥시티오펜)를 필름 형태로 수득하였다. 전기 전도도를 측정한 결과 15 S/cm을 얻었다.

<45> [실시예 6]

- <46> 극성 용매 하에서 무기산 촉매를 사용한 폴리(3,4-디에틸렌티오펜)의 제조:

- <47> 삼구 플라스크에 DMSO 100ml를 넣고, 2,5-디브로모-3,4-디에틸렌옥시티오펜



3.0g과 H_3PO_4 (85%) 12.6ml를 첨가하여 천천히 반응 온도를 140°C 까지 가열하면서 24시간 동안 격렬히 교반한다. 반응 온도를 실온으로 낮추고 클로로포름 600ml와 탄산수소나트륨 수용액으로 중성화한 후, 추가로 2시간을 교반한다. 여과하여 분말을 얻고, 물과 에탄올로 3차례 세척한 후, 건조하여 전도성 고분자 폴리(3,4-디에틸렌옥시티오펜)를 수득하였다. 생성물 0.40g을 얻었으며, 이를 펠렛으로 만들어서 전기 전도도를 측정한 결과 0.9 S/cm을 얻었다.

【발명의 효과】

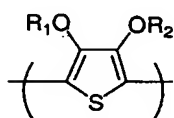
<48> 본 발명에 따르면, 출발 물질 2,5-디할로티오펜을 산 촉매하에서 1 단계반응으로 유기 용매 또는 수용액에서 축합반응시켜 화학식 1의 단위 구조를 포함하는 전도성 고분자 폴리티오펜을 매우 우수한 수율로 제조할 수 있는 효과가 있다. 이와 같이 제조된 전도성 고분자인 폴리티오펜의 전기 전도도는 대단히 우수하며, 탈도핑된 폴리티오펜은 아미드 계열의 극성용매에 분산되는 특징을 갖고 있다. 분산된 용액 형태 또는 파우더 형태의 본 발명 전도성 고분자 폴리티오펜은 전자 재료 등의 용도로 매우 유용한 전도성 고분자이다.

【특허청구범위】

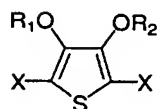
【청구항 1】

아래 화학식(2)의 2,5-디할로티오펜을 산 촉매 및 용매와 혼합한 후, 질소 조건하에서 반응시킴을 특징으로 하는 아래 화학식(1)의 단위 구조를 포함하는 전도성 고분자 폴리티오펜의 제조방법.

화학식 (1)



화학식 (2)



상기 식 중, R_1 과 R_2 는 독립적으로 수소, C_1 - C_4 알킬 그룹, 아릴 치환 C_1 - C_4 알킬렌 그룹, C_1 - C_4 알킬 치환 메틸렌 그룹, C_1 - C_4 알킬기가 치환된 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 또는 1,2-시크로헥실렌 그룹 중에서 선택된 하나이고, X는 할로젠 원소인 Cl, Br 또는 I 중에서 선택된 하나이다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 R_1 과 R_2 는 독립적으로 메틸렌, 1,2-에틸렌 또는 1,3-프로필렌 중에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 폴리티오펜의 제조방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 용매는 C₆-C₂₀의 지방족 및 방향족 탄화수소류, 할로젠 함유 탄화수소류, 케톤, 에테르, C₂-C₂₀ 알콜, 술폰시드, 아미드, 또는 물 중에서 선택된 하나 임을 특징으로 하는 폴리티오펜의 제조방법.

【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 용매 중 C₆-C₂₀의 지방족 및 방향족 탄화수소류는 알칸류, 알킬벤젠류, 페놀이며, 할로젠 함유 탄화수소류는 할로젠이 치환된 알칸류, 할로벤젠류이며, 케톤류는 아세톤, 프로파논, 부타논, 펜타논, 헥사논, 헵타논, 옥타논 아세토펜이며, 에테르류에는 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란(THF), 디프로필에테르, 디브틸에테르, 메틸부틸에테르, 디페닐에테르, 디옥산(dioxane), 디그림(diglyme), 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol), 에틸렌 글리콜(EG)이며, C₂-C₂₀의 알콜류, 술폰시드 계열은 디메틸술폰시드(dimethylsulfoxide: DMSO), 아미드 계열은 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide: DMF), N-메틸아세트아미드(NMAA), N,N-디메틸아세트아미드(DMA), N-메틸프로피온아미드(NMPA), N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone: NMP)으로서, 상기 용매를 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용함을 특징으로 하는 폴리티오펜의 제조방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 산 촉매는 루이스산, 산소산, 이성분산, 유기산 또는 고분자산 중에서 선택된 하나임을 특징으로 하는 폴리티오펜의 제조방법.

【청구항 6】

제 5항에 있어서, 상기 루이스산 촉매는 붕산염, 아연염, 주석염, 철염 중에서 선택된 하나이고, 산소산 촉매는 인산, 황산, 질산, 염산, 차아염소산 중에서 선택된 하나이며, 이성분산 촉매는 HF, HCl, HBr, HI 중에서 선택된 하나, 유기산 촉매는 카르복실산, 파라톨루엔술폰산, 술폰산 중에서 선택된 하나, 고분자산 촉매는 폴리스티렌술폰산, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리머레이산, 폴리비닐술폰산 중에서 선택된 하나로서, 상기 산촉매를 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용함을 특징으로 하는 폴리티오펜의 제조방법.

【청구항 7】

제 6항에 있어서, 상기 산 촉매는 삼불화보론(BF_3), 인산, HI, 파라톨루엔술폰산, 폴리스티렌술폰산 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용함을 특징으로 하는 폴리티오펜의 제조방법.

【청구항 8】

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한항에 있어서, 상기 전도성 고분자 폴리티오펜을 강 염기성 수용액에서 교반 후, 얻어진 분말을 극성 용매에 분산시켜 용액상으로 제조함을 특징으로 하는 폴리티오펜의 제조방법.